Über das

Propenylbenzol

und seine Homologen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Wilhelm Dettmar

aus Alickendorf (Anhalt).

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1905

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Dem

Andenken meiner Eltern

in Liebe und Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549210_0033

Theoretischer Teil.

Die neueren Untersuchungen der Riechstoffe haben das Interesse der Körperklasse der Styrole in erhöhtem Masse zugewandt. Namentlich nehmen einige Verwandte des Propenylbenzols, das Anethol

$$CH_3\,CH:CH\,C_6\,H_4\,OCH_3$$

und das Isoengenol

$$\begin{matrix} HO \\ CH_3\,O \end{matrix}\!\!\rangle C_6\,H_3\,CH:CH\,.\,CH_3$$

durch ihre Eigenschaften in der angedeuteten Richtung eine hervorragende Stellung ein.

Bisher jedoch bilden die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ungesättigten Seitenketten im Verhältnis zu der Zahl der gesättigten Kohlenwasserstoffe eine noch weniger gut gekannte Körperklasse.

Der Hauptgrund ist wohl in experimentellen Schwierigkeiten zu suchen, welche die Darstellung dieser Verbindungen verursacht; denn oft findet bei dieser Art von Körpern eine Polymerisation statt. Die wesentlichsten Methoden, welche bisher zur Darstellung ungesättigter Benzolhomologe dienten, mögen hier kurz Erwähnung finden.

Die Würtz'sche Synthese[1], welche mit so vielfachem Erfolge zur Darstellung von Methan- und Benzolkohlenwasserstoffen verwandt worden ist, fand auch in geringem Masse zur Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen Benutzung.

In diesem Falle traten statt der Alkyljodide

$$C_n H_{2n} + {}_1J$$

die ungesättigten fetten Allyljodide $C_n H_{2n} + {}_1J$ in Reaktion, aus Allyljodid, Benzylchlorid und Natrium wurde beispielsweise ein Phenylbutylen[2] erhalten:

$$C_6 H_5 CH_2 Cl + CH_2 = CH . CH_2 J + 2 Na$$
$$= C_6 H_5 CH_2 . CH_2 . CH = CH_2 + Na Cl + Na J.$$

Fittig[3] stellte aus Allyljodid, Benzol und Zinkstaub das Allylbenzol dar.

Ein Phenylpropylen $C_6 H_5 . CH = CH . CH_3$ wurde von Fittig und Krügener[4] bei der Reduktion des Zimmtalkohols mit Natriumamalgam erhalten, folgender Gleichung gemäss:

$$H_2 + C_6 H_5 . CH = CH - CH_2 OH =$$
$$= H_2 O + C_6 H_5 - CH = CH - CH_3$$

Versuche zur Darstellung eines dieser Reihe angehörenden Kohlenwasserstoffs wurden alsdann gleichzeitig von Fittig und Tollens[5] unternommen, und zwar versuchten beide, ihre so oft mit Glück zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe benutzte Methode zur Darstellung des Phenylpropylens aus Brombenzol, Allyljodid und Natrium zu verwerten.

1) Ann. 172, 132.
2) Ann. 171, 225.
3) Ann. 172, 132.
4) Ann. 171, 222; Ber. XI, 672.
5) Ann. 171, 223.

Sie gelangten jedoch zu dem auffallenden Resultate, dass die Bildung des nach folgender Gleichung zu erwartenden Kohlenwasserstoffs:

$$C_6 H_5 Br + Na_2 + J C_3 H_5 =$$
$$= C_6 H_5 — C_3 H_5 + Na Br + Na J$$

nicht stattgefunden hatte.

Fittig[1] stellte ferner ein Phenylpropylen der Formel $C_6 H_5 — CH_2 — CH = CH_2$ dar durch Kochen der Phenyl-β-brombuttersäure

$$C_6 H_5 CH_2 . CH Br . CH_2 . COOH$$

mit 100 Teilen Wasser. Nach anderthalbstündigem Kochen destillierte er einen Teil des Wassers ab, wobei der mit Wasserdämpfen flüchtige Körper sich in Form von Öltröpfchen auf der Oberfläche des Destillats ansammelte. Diese Öltröpfchen erkannte er als das Phenylpropylen, dasselbe addierte leicht Brom und gab eine feste Bromverbindung, welche bei 90^0—100^0 schmolz.

Ludwig Senfter und Julius Tafel[2] erhielten das Propenyl-1²-benzen durch trockene Destillation des Phenylpropyl-Trimethylammoniumhydroxyds. Die Ammoniumbase zerfiel hierbei nach folgender Gleichung in Trimethylamin und diesen Kohlenwasserstoff.

$$C_3 H_5 CH_2 . CH_2 . CH_2 N (CH_3)_3 OH =$$
$$= C_6 H_5 . CH_2 . CH = CH_2 + N (CH_3)_3 + H_2 O.$$

Um die Konstitution des in einer früheren Mitteilung erwähnten Parapropylentoluols aufzuklären, behandelte Errera[3] diese Verbindung mit Brom-

1) Ann. 283, 304.
2) Ber. XXVII, 2309.
3) Ber. XVIII, 149.

wasserstoffsäure, er erhielt jedoch nur Spuren einer bromierten Verbindung, während sich die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs, und zwar wahrscheinlich durch Zusammentreten zweier Moleküle, polymerisierte. Genannter Forscher versuchte, die Konstitution nunmehr durch Analogie zu entscheiden, indem er durch siedendes Propylbenzol $C_6 H_5 CH_2 CH_2 CH_3$ Chlor leitete. Er erhielt so ein Monochlorpropylbenzol, welches unter teilweiser Zersetzung siedete. Durch mehrstündiges Kochen mit heissgesättigter alkoholischer Kalilauge erhielt er den ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_6 H_5 . CH : CH CH_3$; dieser absorbierte ein Molekül Brom. Das Dibromid bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse Nadeln, die bei 65° schmolzen.

Perkin beobachtete, dass Kohlensäure aus ungesättigten Karbonsäuren des Benzols leicht abgespalten wird. Aus Benzaldehyd, isobuttersaurem Natrium und Isobuttersäureanhydrid erhält man z. B. zuerst die Phenyl-Oxypivalinsäure,[1] die unter Kohlensäureabspaltung sofort das Isobutenylbenzol liefert.

$$C_6 H_5 CH(OH) - C(CH_3)_2 - COOH$$
$$= C_6 H_5 CH = C(CH_3)_2 + CO_2 + H_2 O.$$

Auf diese Weise ist es Perkin gelungen, eine Reihe von styrolartigen Körpern herzustellen.

Die Perkinsche Reaktion liefert reine Substanzen und hat daher vielfach Anwendung gefunden

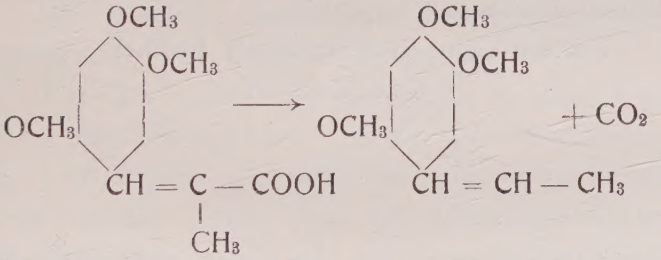
1) Fittig, Jayne, Ann. 216, 217.

zur Synthese interessanter Pflanzenstoffe. Nach dieser Methode ist beispielsweise das Anethol von Perkin selbst, das Isoengenol von Tiemann[1] durch Glühen der Homoferulasäure mit Kalk erhalten worden:

$$(\overset{3}{C}H_3\,O)\,(\overset{4}{O}H)\,C_6H_3\,CH:C\,(CH_3)\,COOH$$

$$= \begin{matrix} HO \\ CH_3\,O \end{matrix}\!\!>C_6H_3\,CH:CH\,CH_3 + CO_2$$

und in letzter Zeit wurde von Gattermann[2] durch Kondensation von Asarylaldehyd mit propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid die Trimethyloxyzimmtsäure erhalten, die durch Kohlensäureabspaltung das Asaron lieferte:



In ähnlicher Weise gelangte er zum Aesculetin und Daphnetin.[3] Erfolgt die Kohlensäureabspaltung nicht spontan, so kann man dadurch zum Ziele gelangen, dass man die Hydrobromide oder Hydrojodide der ungesättigten Säuren darstellt, die dann beim Behandeln mit Pottasche unter Abspaltung von Kohlensäure und Jodwasserstoffsäure in Styrole

1) Ber. XV, 2063.
2) Ber. XXXII, 289.
3) Ber. XXXII, 287.

übergehen. Fittig gelang es auf diese Weise aus Hydrozimmtsäure das Vinylbenzol:

$$C_6H_5CHH.CHJ.COOH$$
$$= C_6H_5CH = CH_2 + CO_2 + HJ$$

und Perkin,[1] das Propenylbenzol aus Hydrobromphenylcrotonsäure darzustellen.

Nach Klages,[2] der sich seit einigen Jahren mit Untersuchungen über Styrole beschäftigt, wird das Propenylbenzol erhalten durch Kochen des α-Chlorpropylbenzol mit der 6- bis 8fachen Menge Pyridin und Eingiessen des erkalteten Reaktionsproduktes in verdünnte Säure.

Die Darstellung styrolartiger Verbindungen nach einer neuen Methode (Kunckell) gestaltete sich folgendermassen:

Um ein Chlor-Bromstyrol der Formel

$$C\,Cl : C\,Br\,CH_3$$

darzustellen, geht man von dem entsprechenden Keton aus, das nach der Friedel-Craftsschen Reaktion leicht erhalten werden kann. Dasselbe wird mit Phosphorpentachlorid mehrere Stunden im Ölbade bei 110° erhitzt. Alsdann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert, über Chlorkalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Aus dem Chlor-Bromstyrol erhält man nun durch Einwirkung von metallischem Natrium in ätherischer

1) Journ. f. prakt. Chemie 1877, 381.
2) Ber. XXXV, 2251.

Lösung den betreffenden Kohlenwasserstoff, welcher durch Ausäthern, Trocknen und Destillation rein dargestellt wird.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Kunckell habe ich nach der beschriebenen Methode eine Reihe von Chlor-Bromstyrolen und Styrolen der Formel:

$$R . CCl = CBr . CH_3 \text{ und } R . CH = CH . CH_3$$

aufgebaut.

Was die Dibromide betrifft, so werden dieselben leicht erhalten durch allmähliches Zutröpfeln der berechneten Menge Brom zu der ätherischen Auflösung des Kohlenwasserstoffs. Durch Verdunsten des Äthers und Destillation im Vakuum werden die Produkte rein.

Die Fähigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Nitrosylchlorid zu addieren, ist bekannt.

Tilden[1] erhielt die Nitrosochloride durch Einleiten von Nitrosylchlorid in die Chloroformlösung des betreffenden ungesättigten Kohlenwasserstoffs. Weit einfacher lassen sich die Additionsprodukte, wie dies schon von Wallach u. a. in der Reihe der Terpene ausgeführt worden, durch Anwendung nascierenden Nitrosylchlorids erhalten, welches aus Äthylnitrit oder Amylnitrit mit Salzsäure oder Acetylchlorid nach der Formel:

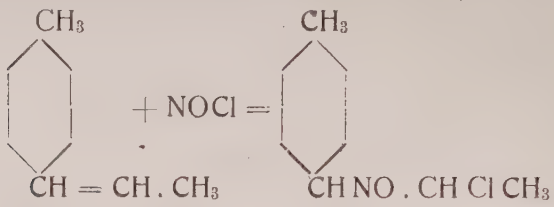
$$C_2 H_5 NO_2 + HCl = C_2 H_5 OH + NO Cl$$

entsteht.

Man löst den Kohlenwasserstoff in Äthylnitrit auf und versetzt diese Lösung mit Acetylchlorid,

1) Soc. 63, 483.

alsdann scheidet sich das Nitrosochlorid sofort oder nach kurzer Zeit krystallinisch aus:



Kunckell gelang es im Verein mit Gotsch[1] und Koritzky[2], durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf α-β-Dichlorstyrole Chloracetylene darzustellen. Ferner erhielten sie durch Einwirkung von metallischem Natrium auf α-β-Dichlorstyrole in ätherischer Lösung zunächst das Natriumsalz des Acetylens und durch Zersetzen mit Wasser das Acetylen.

Ich versuchte, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf α-Chlor--β-bromstyrol zu einem Chlorallen zu gelangen, aber leider waren alle diesbezüglichen Versuche ergebnislos. Bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf α-Chlor--β-bromstyrole resultierten nicht, wie wir annahmen, Acetylene, sondern die im experimentellen Teil beschriebenen Propenylbenzole.

---

1) Ber. XXXIII, 2656.
2) Ber. XXXIII, 3261.

Experimenteller Teil.

Die zur Bildung der Propenyle notwendigen Ketone stellte ich aus α-Brompropionylbromid und Benzol, Toluol, p, m, o-Xylol, Äthylbenzol, Cymol, Cumol und Mesitylen nach den Vorschriften von Collet[1] mit Hilfe von Aluminiumchlorid dar. —

I.

Brompropiophenon.

$C_6H_5 . CO . CHBr . CH_3$.

Zur Bereitung dieses Ketons verfuhr ich, wie folgt: In einen starken, nicht zu enghalsigen Erlenmeyerkolben wog ich 30 g wasserfreien Schwefelkohlenstoff, 30 g α-Brompropionylbromid und 11 g Benzol. In diese Mischung trug ich bei starker Sonnenbeleuchtung 30 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein. Unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff fand eine lebhafte

1) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15, 715, 717.

Reaktion statt. Die Mischung bräunte sich und wurde schliesslich dickflüssig. Zur Entfernung des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs überliess ich das Reaktionsgemisch noch einige Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes oder entfernte durch Erwärmen auf dem Dampfschranke den Schwefelkohlenstoff. Die zurückbleibende, dickflüssige Masse wurde nun allmählich in Wasser eingetragen. Die Zersetzung der Ketonaluminiumverbindung liess ich unter Umrühren vor sich gehen. Unter Entwicklung intensiv riechender beissender Dämpfe erfolgte stets eine heftige Zersetzung, wobei das Keton ein bräunliches bis schwarzes Aussehen erhielt. Etwas Salzsäure wurde bei dieser Zersetzung dem Wasser stets zugesetzt behufs Lösung evtl. unlöslicher basischer Aluminiumchloride. Das gebildete Keton wurde nun im Scheidetrichter ausgeäthert und auf diese Weise von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Nach dem Trocknen über Chlorkalcium wurde der Äther auf dem Wasserbade abgedampft und die zurückbleibende gelbe, stark die Augen angreifende Flüssigkeit der Destillation im Vakuum unterworfen. Unter 10 mm Druck und 125 °—130 ° ging ein gelbliches Öl über. Die Ausbeute betrug 26—27 g.

$$CH_3\,CH\,Br\,CO\,Br + C_6\,H_6 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3\,CH\,Br\,CO\,C_6\,H_5 + H\,Br.$$

Selbstverständlich ist es, dass bei dieser und allen anderen Ketonbereitungen nach der Friedel-Crafts'schen Synthese nur mit völlig trocknen Gefässen und absolut wasserfreien Chemikalien gearbeitet werden darf. Häufiges, kräftiges Umschütteln der Reaktionsmasse ist sehr zu raten. —

α-Chlor-β-brompropenyl-Benzol.

$C_6 H_5 C Cl : C Br . CH_3$.

26 g Brompropiophenon wurden nun zur Darstellung des Styrols mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid 10 Stunden auf 110° im Ölbade am Rückflusskühler erhitzt. Unter lebhaftem Ausstossen von Salzsäuredämpfen fand die Chlorierung statt. Es wurde auf diese Weise der Carbonylsauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt. Allerdings wurde das reine α-Dichlor-β-brompropyl-Benzol nicht isoliert. Die Umsetzung verläuft hier, wie folgende Formeln zeigen:

$$C_6 H_5 CO CH Br CH_3 + P Cl_5 =$$
$$\rightarrow C_6 H_5 C Cl_2 CH Br CH_3 + PO Cl_3 =$$
$$\rightarrow C_6 H_5 C Cl : C Br CH_3 + H Cl.$$

Das Einwirkungsprodukt wurde in Wasser gegossen, durchgeschüttelt und schliesslich mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorkalcium getrocknet, dann der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter heftigem Aufschäumen entwich Salzsäure und bei 11 mm Druck und 135–140° ging ein schwach gelb gefärbtes Öl über. Zur vollkommenen Abspaltung des einen Moleküls Salzsäure muss man entweder sehr langsam destillieren oder die Destillation zweimal wiederholen. Um nun zu erfahren, ob eventuell ein Teil des Broms durch Chlor ersetzt sei, bestimmte ich zunächst den Gesamthalogengehalt der Verbindung.

Halogenbestimmung Cl + Br.

0,3668 g Substanz gaben 0,5333 g Ag Cl + Ag Br.

Berechnet für $C_9 H_8 Cl Br$:	Gefunden:
Cl + Br = 49,94 %	50,65 %.

Nach der Verdrängung des Broms aus dem Gemisch des Brom- und Chlorsilbers bestimmte ich aus dem Gewichtsverlust den Gehalt an Brom.

Gewichtsverlust = 0,0713 g, entsprechend 0,1282 g Br.

Berechnet für $C_9 H_8 Cl Br$:	Gefunden:
Br = 34,55 %	34,94 %.

Dieses und das obige Resultat widerspricht der Annahme, dass ein grösserer Teil des in der Verbindung enthaltenen Broms durch Chlor ersetzt worden sei. Es war also der Analyse nach ein α-Chlor-β-brompropenyl-Benzol

$$C_6 H_5 C Cl : C Br CH_3$$

entstanden.

Das spezifische Gewicht der Verbindung betrug 1,4188 g bei 13°.

Pyknometer	+ Substanz	4,7239,
„	+ Wasser	4,5218,
„	Tara	4,0384.

Diese Verbindung hätte, da sie ein in der Seitenkette methyliertes Chlorbromstyrol ist, gleich den Dihalogenstyrolen reagieren müssen.

Während Kunckell im Verein mit Gotsch[1] und Koritzky[2] durch die Einwirkung von Dichlorstyrolen auf mit Äther übergossenes Natrium leicht unter Austritt der Halogenatome die entsprechenden Acetylene erhielt, war es bisher nicht möglich, auf diese Weise ein Acetylen zu bekommen, sondern es entstand das Propenylbenzol in reicher Ausbeute.

Darstellung des Propenylbenzols.

$C_6H_5CH:CHCH_3$

Um zu obengenanntem Propenylbenzol zu gelangen, verfuhr ich folgendermassen: In einem Kolben, für den ein passender Rückflusskühler schon in Bereitschaft gesetzt war, befand sich in Bandform gepresstes und in 1 cm lange Stücke geschnittenes metallisches Natrium unter völlig wasserfreiem Äther. Obwohl auf 10 g Chlorbrompropenylbenzol nur etwas weniger als 2 g Natrium erforderlich sind, arbeitete ich doch mit einem bedeutenden Überschuss des letzteren. Auf 10 g Chlorbrompropenylbenzol nahm ich ca. 10 g Natrium, denn viel von letzterem wird unwirksam gemacht durch sich darauf ab-

1) Ber. XXXIII, 2656 [1900].
2) Ber. XXXIII, 3761 [1900].

scheidendes Chlor- und Bromnatrium. Das auf Propenylbenzol zu verarbeitende Dihalogenpropenyl löste ich ebenfalls in wasserfreiem Äther und setzte es nun langsam zu dem im Kolben befindlichen Natrium. Nach kurzer Zeit erfolgte eine lebhafte Reaktion. Der Äther fing an zu sieden und musste deshalb der Kolben mit dem Rückflusskühler rasch verbunden werden. Die Flüssigkeit färbte sich dann allmählich, und auf dem Boden schied sich ein gelb bis gelbrot aussehendes Pulver aus, welches ebenfalls auch die Natriumpartikel bedeckte. Ich schüttelte nun häufig um, um die Natriumbänder möglichst von der Salzkruste zu befreien. Nach etwa einer halben Stunde hörte das Sieden des Äthers auf. Nunmehr unterstützte ich die noch nicht beendete Reaktion durch Kochen auf dem Wasserbade während der Dauer von 4 Stunden. Diese Operation wurde, da das entstandene Produkt noch etwas halogenhaltig war, noch einmal wiederholt. Die im Kolben befindliche Flüssigkeit schüttete ich nun in einen geräumigen Scheidetrichter, dabei vermeidend, dass etwa Natriumstückchen mitgerissen wurden. Das in Form eines feinen Pulvers abgeschiedene Chlor- und Bromnatrium wurde ebenfalls in den Scheidetrichter gebracht. Anfangs wurde wenig, zuletzt aber so viel Wasser zugefügt, dass ich im Scheidetrichter sowohl eine klare, wässerige als auch eine klare, ätherische Lösung erhielt. Die letztere musste den gewünschten Kohlenwasserstoff in Lösung haben. Dieselbe wurde über Chlorkalcium gut getrocknet, nach dem Filtrieren der Äther verdunstet und der

Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen. Zwischen 64° und 67° bei 18 mm Druck ging das Propenylbenzol als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Auf diese Weise erhielt ich ca. 4 g der Verbindung. Bei der Destillation ohne verminderten Druck gingen einige Tropfen zwischen 165° und 166° über, dann die Hauptmenge zwischen 167° und 170°. Die ersten Tropfen waren trübe. Ich wiederholte die Destillation dreimal und fing endlich zwischen 167° und 170° ungefähr 3 g wasserhelle Substanz auf. Das spezifische Gewicht dieses Propenyls betrug 0,908 bei 15°.

Pyknometer	+	Substanz	= 4,4946
„	+	Wasser	= 4,5771
„		Tara	= 3,6776

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1257 g Substanz lieferten 0,4216 g CO_2 und 0,1012 g H_2O.

Berechnet für C_9H_{10}:	Gefunden:
C = 91,5 %	91,4 %
H = 8,5 „	8,9 „

Der Brechungsindex des Kohlenwasserstoffs C_9H_{10} beträgt 1,5432, derselbe wurde mit dem vom physikalischen Institute bereitwilligst zur Verfügung gestellten Refraktometer von Abbé bestimmt.

Das Molekulargewicht der Verbindung, nach der Beckmann'schen Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes bestimmt, ergab:

I. 0,2232 g Substanz, in 18,5 g Benzol gelöst, ergaben eine Temperaturerniedrigung von 0,528° = 114 Molekulargewicht.

II. 0,2766 g Substanz, in 18,5 g Benzol gelöst, ergaben eine Temperaturerniedrigung von 0,663 = 113 Molekulargewicht.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_6H_5CH:CHCH_3$:	I.	II.
118 %	114 %	113 %.

Nach diesen Bestimmungen ist es ausgeschlossen, dass durch die wiederholte Destillation eine Polymerisation vor sich gegangen ist. Erwähnen muss ich noch, dass der Äther, der bei dieser Darstellung verwendet wurde, als wasserfrei bezogen war, aber jedenfalls alkoholhaltig war, denn als ich vollkommen reinen Äther der Firma E. de Haën (über Natrium destilliert) als Verdünnungsmittel anwandte, erhielt ich nur eine geringe Ausbeute an Propenylbenzol. Man muss, um mit diesem Äther dieselbe Reaktion zu erzielen, 1—2 g Alkohol zufügen.

Diesen Resultaten nach kann also hier nur das reine Propenylbenzol vorliegen, wie die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung beweisen.

Die Umsetzung erfolgte derart:

$$C_6H_5CCl:CBrCH_3 + 2\,Na + H_2$$
$$= C_6H_5CH:CHCH_3 + ClNa + BrNa.$$

Der nötige Wasserstoff ist jedenfalls durch Einwirkung von metallischem Natrium auf den im Äther befindlichen Alkohol erzeugt worden, denn mit absolut reinem Äther geht die Reaktion nicht so glatt vor sich.

α-β-Dibrompropylbenzol.

$C_6 H_5 CH Br CH Br CH_3$.

Zur Darstellung dieses Dibromids wurde 1 g Propenylbenzol in wasserfreiem Äther gelöst und dazu ein kleiner Überschuss der berechneten Menge Brom, ca. 1,1 g, in ätherischer Lösung tropfenweise hinzugegeben. Bei jedem neuen Tropfen wurde die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs geschüttelt, um die Reaktion sich gleichmässiger vollziehen zu lassen. Es fand dabei deutlich unter lebhaftem Zischen eine Addition des Broms statt, da eine sofortige Entfärbung der Bromlösung erfolgte. Aus der ätherischen Lösung des Bromadditionsproduktes wurde dann der Äther durch Verdunsten entfernt und der zurückgebliebene Körper in den Vakuumexsikkator gebracht, um den Rest des Äthers und anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen. Das so erhaltene Dibromid krystallisierte aus Alkohol in Form weisser Nadeln und schmolz bei 66^0—67^0.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf α-Chlor-β-brompropenyl-Benzol.

Um, wie in der Einleitung angedeutet, zu einer Chlor-Allen-Verbindung $CH_2 = C = C Cl . C_6 H_5$ zu gelangen, wurde das α-Chlor-β-brompropenyl-Benzol der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge ausgesetzt. Sämtliche diesbezügliche, unten näher beschriebene Versuche führten in keinem Falle zu dem gewünschten

Resultat. Zunächst stellte ich mir nach dem Verfahren von Waller[1] einen reinen, absoluten Alkohol dar, der sich mit Kaliumhydroxyd, selbst nach langem Stehen, nicht mehr bräunte. Hiermit bereitete ich mir eine konzentrierte alkoholische Kalilauge, indem ich 20 g Kaliumhydroxyd mit 40 g dieses Alkohols während einiger Zeit am Rückflusskühler kochte. Nach dem Erkalten wurde die Lösung durch Glaswolle filtriert und zu dem folgenden Abspaltungsversuch verwandt.

I. 10 g des Styrols wurden mit za. 30 g dieser Kalilauge bis zu 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Es erfolgte Abscheidung von Halogenkalium. Das ganze Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit viel Wasser kräftig durchgeschüttelt; auf Zusatz von viel Äther und Durchschütteln blieb trotzdem die ganze Flüssigkeit rotbraun gefärbt, während der Äther sich nur schwach färbte. Ich habe dann vorsichtig das Ganze mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Bei dem nun erfolgenden Ausschütteln färbte sich der Äther rotbraun, die wässerige Flüssigkeit entfärbte sich völlig. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorkalcium getrocknet und nach Verdunstung des Äthers der Rückstand der Destillation unterworfen. Bei 228°—238° ging eine gelbliche Flüssigkeit über. Leider zeigte die Analyse, dass die Substanz einen viel zu grossen Chlorgehalt hatte.

Chlorbestimmung.

0,2533 g Substanz gaben 0,2990 g Ag Cl = 0,0733 g Cl.

1) Chem. Centralblatt 1890, I.

Berechnet	Gefunden:
für $C_9 H_7 Cl$:	
$Cl = 23{,}59\%$	$29{,}13\%$

II. Eine abgewogene Menge des Styrols wurde folgendermassen mit alkoholischem Kali behandelt. 5 g Styrol wurden mit der berechneten Menge Kalihydrat (1,21 g) und 20 ccm absoluten Alkohol während 6 Stunden auf 120° im Einschmelzrohr erhitzt. Nun wurde, unter der nötigen Vorsicht jeden Verlust vermeidend, das ganze Produkt auf dem Wasserbade eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen und nun ausgeäthert. Solange die Flüssigkeit noch alkalisch war, wurde vom Äther nichts aufgenommen. Nach erfolgter vorsichtiger Ansäuerung mit verdünnter Salpetersäure und nachfolgendem Ausschütteln mit Äther entfärbte sich die wässerige Flüssigkeit sofort, während der Äther sich entsprechend färbte. Die wässerige Lösung wurde auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ihr Bromgehalt bestimmt. Die Titration nach Volhard ergab einen Gehalt von 1,5 g Br; berechnet 1,7 g Br.

Die ätherische Lösung wurde über Chlorkalkium getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 19 mm Druck und 122°—130° ging eine gelbe Flüssigkeit über. Ohne verminderten Druck destillierte dieselbe bei 232°—238°.

Chlorbestimmung.

0,2764 g Substanz gaben 0,3296 g $AgCl$ = 0,0815 g Cl.

Berechnet für $C_9 H_7 Cl$:	Gefunden:
Cl = 23,59 %	29,49 %.

Da nach der Theorie der Prozentgehalt des Chlors um za. 6 % zu hoch gefunden wurde, so reduzierte ich die gefundene Menge Chlorsilber mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, löste das metallische Silber in Salpetersäure und bewirkte durch Zusatz von wenig Salzsäure eine nochmalige Ausfällung von Chlorsilber.

Chlorbestimmung.

0,2764 g Substanz gaben 0,2873 g Ag Cl = 0,0711 g Cl.

Berechnet für $C_9 H_7 Cl$:	Gefunden:
Cl = 23,59 %	25,72 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1253 g Substanz lieferten 0,2454 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.

Berechnet für $C_9 H_7 Cl$:	Gefunden:
C = 71,7 %	53,41 %
H = 4,65 „	4,81 „

Die also mit diesem Produkt vorgenommenen Analysen zeigten einen Körper, dessen Zusammensetzung durchaus abweicht von der eines Chlorallens.

II.

p-Dimethyl-Brompropiophenon.

$$(\overset{1.\,4.}{CH_3})_2\,C_6\,H_3\,CO\,CH\,Br\,CH_3.$$

Dieses Keton stellte ich dar nach der schon erwähnten Vorschrift von Collet. Die Reaktion verlief glatt und regelmässig. Ich habe auch hier im direkten Sonnenlicht gearbeitet und gesehen, dass die Reaktion schneller verläuft und auch gute Ausbeute gibt. Sonnenlicht unterstützt erfahrungsgemäss die Reaktion wesentlich und gibt bessere Ausbeuten, als wenn man die Umsetzung mit Wärmezufuhr ohne Sonnenlicht vornimmt.

Die Mengenverhältnisse, mit denen ich gearbeitet habe, sind folgende:

30 g α Brompropionylbromid,
15 g p. Xylol,
ca. 30 g Schwefelkohlenstoff,
30 g Aluminiumchlorid, fein gepulvert.

Die Ausbeute betrug 25—27 g.

Nach dem Zersetzen der Doppelverbindung erhielt ich eine braungefärbte, dickflüssige Masse. Dieselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt und mit Chlorkalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde die zurückbleibende Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Bei 142—151° und 8 mm Druck ging eine gelbliche Flüssigkeit, das p. Dimethyl-Brompropiophenon, über.

$$\overset{1.\,4.}{(CH_3)_2}\,C_6\,H_4 + CH_3\,CH\,Br\,CO\,Br$$
$$= (CH_3)_2\,C_6\,H_3\,CO\,CH\,Br\,CH_3 + H\,Br.$$

α-Chlor-β-brompropenyl-p-Xylol.

$$(CH_3)_2\,C_6\,H_3\,CCl : CBr\,CH_3.$$

Phosphorpentachlorid wirkte auf das aus p. Xylol und α Brompropionylbromid gebildete Keton ebenfalls unter Erzeugung eines Styrols ein. Die Art der Darstellung ist genau dieselbe, wie beim α-Chlor-β-brompropenyl-Benzol. Die Verbindung ging bei 137—143° und 18 mm Druck als schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit über.

Bei der Destillation ohne verminderten Druck erhielt ich ein bei 258—262° siedendes, etwas nach Apfelsinen riechendes Produkt.

Halogenbestimmung.

0,3491 g Substanz ergaben 0,4200 g Ag Cl + Ag Br = 0,1463 g Cl + Br.

Berechnet für $C_{11}\,H_{12}\,Cl\,Br$:	Gefunden:
Cl + Br = 44,50 %	41,91 %.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C_6\,H_3\,CO\,CH\,Br\,CH_3 + P\,Cl_5$$

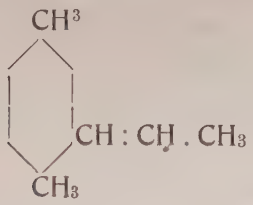
$$= (CH_3)_2\,C_6\,H_3\,CCl : C\,Br\,CH_3 + PO\,Cl_3 + H\,Cl.$$

Das spez. Gewicht der Verbindung ist: 1,257 bei 20°.

Pyknometer	+ Substanz	= 4,9024,
„	+ Wasser	= 4,7685,
„	Tara	= 4,2505.

Propenyl-p-Xylol oder 1.4-Dimethyl-3.propenylbenzol.

$$(\overset{1.\ 4.}{CH_3})_2\, C_5\, H_3\, CH : CH\, CH_3.$$



Zur Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs verfuhr ich ganz ähnlich wie bei der Darstellung des Propenylbenzols.

10 g α-Chlor-β-brompropenyl-p.Xylol wurden in ca. 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst und in diese Lösung 10 g Natriumdraht gegeben. Nach kurzer Zeit trat Reaktion ein, und die Lösung färbte sich braunrot. Nachdem das Reaktionsgemisch einige Zeit am Rückflusskühler gestanden hatte, wurde es noch mehrere Stunden auf einem Wasserbade erhitzt. Diese Operation wurde, um auch die letzten Spuren von Halogen zu entfernen, noch einmal wiederholt. Alsdann wurde das braunrote Reaktionsprodukt in den Scheidetrichter gebracht, mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt und die ätherische Lösung über Chlorkalcium getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende gelbliche Öl wurde zuerst im Vakuum destilliert. Bei 84—88 ° und 8 mm Druck ging das Propenyl-p.Xylol als wasserhelle Flüssigkeit über. Ohne verminderten Druck destillierte das Produkt bei 220—223 °.

Das spez. Gewicht dieses Propenyl-p.Xylols ist 0,9259 bei 22 °.

Pyknometer + Substanz = 5,2115,
„ + Wasser = 5,2958,
„ Tara = 4,1588.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1277 g Substanz lieferten 0,4243 g CO_2 und 0,1097 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}$:	Gefunden:
C = 90,41 %	90,62 %
H = 9,59 „	9,54 „

Der Brechungsindex des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{14}$ beträgt 1,5435.

Molekulargewichtsbestimmung:

Das Molekulargewicht der Verbindung nach der Beckmann'schen Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes bestimmt, ergab:

0,0999 g Substanz, in 13,2 g Benzol gelöst, ergaben eine Temperaturerniedrigung von 0,277° = 137 Molekulargewicht.

Berechnet für $C_{11}H_{14}$:	Gefunden:
146 %	137 %

1.4-Dimethyl-3-α β Dibrompropyl-Benzol.

1. 4.
$(CH_3)_2 C_6 H_3 CH Br CH Br CH_3$.

1 g Propenyl-p-Xylol wurden in 20 g wasserfreiem Äther gelöst und hierzu die berechnete Menge Brom in ätherischer Lösung allmählich hinzugegeben.

Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das zurückbleibende Produkt im Vakuum destilliert. Bei 163° bis 166° und 17 mm Druck ging das Dibromid als schwach gelbliches, dickes Öl über.

Spez. Gewicht 1,459 bei 16°.

Pyknometer + Substanz = 4,7430
„ + Wasser = 4,5218
„ Tara = 4,0384

Brombestimmung.

0,2591 g Substanz ergaben 0,3155 g Ag Br = 0,1342 g Br.

Berechnet für $C_{11}H_{14}Br_2$:	Gefunden:
Br = 52,28 %	51,80 %.

Einwirkungen alkoholischer Kalilauge auf α-Chlor-β-brompropenyl-p-Xylol.

Dieselben Versuche, welche ich bereits beim α-Chlor-β-brompropenyl-Benzol eingehend beschrieben habe, stellte ich auch mit diesem Styrol an. Aber leider bewiesen auch hier die Analysen, dass nicht die betreffende Chorallenverbindung entstanden war. Das erhaltene Produkt destillierte im Vakuum bei 85°—115° und 7 mm Druck. Ohne verminderten Druck ging das erhaltene gelbe Öl bei 235°—245° über.

Chlorbestimmung.

I. 0,3253 g Substanz lieferten 0,2809 g Ag Cl.
II. 0,2703 g Substanz lieferten 0,2338 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{11}H_{11}Cl$	I.	II.
Cl = 19,89 %	21,15 % . . .	21,3 %

III.

m-Dimethyl-Brompropiophenon.

$$(\overset{1.3.}{CH_3})_2 C_6 H_3 CO CH Br CH_3.$$

Die Darstellung dieses Ketons erfolgte in analoger Weise, wie die des p-Dimethyl-Brompropiophenons. Ich wandte folgende Mengenverhältnisse an:

30 g α-Brompropionylchlorid,
15 g m. Xylol,
30 g Schwefelkohlenstoff,
30 g Aluminiumchlorid.

Das Aluminiumchlorid wurde hier ebenfalls in kleinen Portionen hinzugefügt. Die Ausbeute war auch eine sehr gute. Das Keton destillierte im Vakuum bei 150°—160° und 14 mm Druck als gelbliche Flüssigkeit.

α-Chlor-β-brompropenyl-m-Xylol.

$$(\overset{1.3.}{CH_3})_2 C_6 H_3 C Cl : C Br CH_3.$$

Phosphorpentachlorid wirkte auf dieses Keton ebenfalls unter Bildung eines Styrols, des α-Chlor-β-brompropenyl-m-Xylols, ein. Nun wurde, wie früher beschrieben, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde über

Chlorkalcium getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Die Verbindung ging bei 125°—135° und 10 mm Druck als ziemlich farblose Flüssigkeit über. Das zur Analyse und spez. Gewichtsbestimmung verwendete Produkt destillierte unter 18 mm Druck und 150°—153°. Spez. Gewicht 1,277 bei 15°.

Pyknometer + Substanz = 5,5454
„ + Wasser = 5,1208
„ Tara = 3,5906

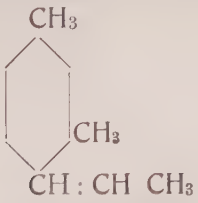
Halogenbestimmung.

0,3925 g Substanz lieferten 0,4786 g Ag Cl + Ag Br.

Berechnet:
für $C_{11} H_{12} Cl Br$ Gefunden:
Cl + Br = 44,50% 42,44%

Propenyl-m-Xylol oder 1.3-Dimethyl-4-propenylbenzol.

$$(\overset{1.3}{C}H_3)_2 C_6 H_3 CH : CH CH_3$$



Analog der Darstellungsweise des Propenyl-Benzols und des Propenyl-p-Xylols aus den entsprechenden Styrolen mittelst metallischen Natriums in ätherischer Lösung, verfuhr ich, wie folgt: 10 g des vorher beschriebenen Styrols löste ich in ca.

100 ccm wasserfreiem Äther auf und fügte zu dieser Lösung 10 g Natriumdraht. Es trat alsbald Reaktion ein.

Ich erwärmte nun das Reaktionsprodukt ungefähr 4 Stunden auf dem Wasserbade. Die ätherische Lösung färbte sich allmählich ziegelrot und auf dem Boden des Kolbens setzte sich das Halogennatrium als braunrotes Pulver ab. Es wurde nun, nachdem das Natrium entfernt worden war, der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gebracht und nach Zusatz von Wasser kräftig durchgeschüttelt. Die organische Substanz ging in den Äther, diese Lösung wurde über Chlorkalcium getrocknet, der Äther darauf verdunstet und der Rückstand einer Destillation im Vakuum unterworfen. Bei einem Druck von 10 mm stellte ich den Siedepunkt bei 85^0-88^0 liegend fest. Die Flüssigkeit war vollkommen wasserhell und destillierte ohne verminderten Druck bei 206 bis 208^0.

Das spez. Gewicht betrug 0,903 bei 13^0.

Pyknometer + Substanz = 4,9724
„ + Wasser = 5,1208
„ Tara = 3,5906

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1127 g Substanz ergaben 0,3740 g CO_2 und 0,0981 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}$:	Gefunden:
C = 90,4 %	90,7 %
H = 9,6 „	9,7 „

Der Brechungsindex dieser Verbindung war 1,5342.

1-3-Dimethyl-4.dibrompropylbenzol.

$$(CH_3)_2\,{}^{1.3.}C_6H_3\,CH\,Br\,.\,CH\,Br\,CH_3$$

Um dieses Dibromid herzustellen, wurde in der bekannten Weise 1 g Propenyl-m-Xylol in wasserfreiem Äther gelöst und hierzu etwas mehr als die berechnete Menge Brom tropfenweise hinzugegeben. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt lag bei 151°—153° bei einem Druck von 9 mm. Es war eine gelbliche schwere Flüssigkeit. Das spez. Gewicht der Verbindung ist: 1,545 bei 18°.

Brombestimmung.

0,2349 g Substanz ergaben 0,2902 g AgBr = 0,1235 g Br.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{11}H_{14}Br_2$:	
Br = 52,28 %	52,57 %

IV.

o.-Dimethyl-Brompropiophenon.

$$(CH_3)_2\,{}^{1.2.}C_6H_3\,CO\,CH\,Br\,CH_3$$

In einem Kolben wurden 30 g α-Brompropionylbromid, 15 g o.-Xylol und 30 g Schwefelkohlenstoff zusammengebracht. In dieses Gemisch wurden allmählich 30 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs wurde das Reaktionsprodukt

in Wasser gegossen und im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorkalcium liess ich den Äther verdunsten und destillierte die zurückbleibende braunrot gefärbte Flüssigkeit im Vakuum. Bei 165°—168° und 15 mm Druck erhielt ich das Keton als gelbliches Öl. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu farblosen Krystallen.

α-Chlor-β-brompropenyl-o-Xylol.

$$(\overset{1.2}{CH_3})_2\, C_6\, H_3\, C\, Cl : CBr\, CH_3$$

Ebenso wie Phosphorpentachlorid auf die bisher erwähnten Ketone einwirkt, geht auch die Reaktion mit dem 1-2-Dimethyl-Brompropiophenon vor sich. Die Verhältnisse, Temperatur und Dauer der Reaktion sind durchweg ähnlich. Das Produkt lässt sich ebenso unzersetzt destillieren, wie die anderen Styrole und konnte nach zweimaligem Fraktionieren im Vakuum unter 17 mm Druck und 155°—163° als schwach gelb gefärbtes Öl aufgefangen werden. Zur Analyse wurde das bei 155°—157° und 17 mm Druck Übergehende verwandt.

Das spez. Gewicht ist 1,292 bei 20°.

Pyknometer + Substanz = 5,5632
„ + Wasser = 5,1169
„ Tara = 3,5906

Halogenbestimmung.

0,3040 g Substanz ergaben 0,3710 g Ag Cl + Ag Br = 0,1292 g Cl + Br.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{11} H_{12} Cl Br$:	
$Cl + Br = 44{,}50\ \%$	$42{,}50\ \%$.

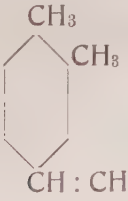
Die gefundene Menge Ag Cl + Ag Br wurde mit Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert; das zurückbleibende metallische Silber löste ich in heisser Salpetersäure und bewirkte durch Zusatz von wenig Salzsäure die Ausfällung von Ag Cl.

0,3040 g Substanz ergaben 0,3192 g Ag Cl. Differenz 0,0518 g.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{11} H_{12} Cl Br$:	
$Cl = 13{,}67\ \%$	$11{,}88\ \%$
$Br = 30{,}83$ „	$30{,}62$ „

Propenyl-o-Xylol oder 1.2.Dimethyl-4.propenyl-Benzol.

$$(\overset{1.\,2.}{C H_3})_2\, C_6\, H_3\, CH : CH\, CH_3.$$



Dieser Kohlenwasserstoff wurde ebenfalls dargestellt durch Reduktion des vorher beschriebenen Styrols mittelst metallischen Natriums in ätherischer Lösung.

10 g der Chlorbromverbindung wurden in wasserfreiem Äther gelöst und hierzu Natrium in Drahtform gegeben. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die

Lösung dunkelrot. Das Produkt wurde 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, alsdann, nach der Entfernung des Natriums, im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt.

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorkalcium wurde der Äther verdunstet und der übrigbleibende Rückstand im Vakuum destilliert.

Bei 16 mm Druck und 110°—112° ging das Propenyl-o-Xylol als farblose Flüssigkeit über. Ohne verminderten Druck destillierte die Verbindung bei 224°—226°. Die ersten Tropfen waren etwas getrübt.

Spez. Gewicht 0,9151 bei 18°.

Pyknometer + Substanz = 4,9909
„ + Wasser = 5,1208
„ Tara = 3,5906

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,0768 g Substanz ergaben 0,2542 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}$:	Gefunden:
C = 90,41 %	90,27 %
H = 9,59 %	9,78 %

Der Brechungsindex dieser Verbindung war 1,5558. —

1.2 Dimethyl-4αβ dibrompopyl-Benzol.

$$(\overset{1.}{C}H_3)_2\overset{2.}{C_6}H_3\,CH\,Br\,CH\,Br\,CH_3.$$

1 g Propenyl-o-Xylol wurde in wasserfreiem Äther gelöst und hierzu etwas mehr als die berechnete Menge Brom tropfenweise hinzugefügt. Der

Äther wurde auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 165—168° und 16 mm Druck ging das Dibromid als schwach gelbe, ölige Flüssigkeit über.

Spez. Gewicht 1,591 bei 18°.

Pyknometer + Substanz = 4,9480
„ + Wasser = 4,6320
„ Tara = 4,0974

Brombestimmung.

0,4105 g Substanz ergaben 0,5098 g Ag Br = 0,2169 g Br.

Berechnet für $C_{11} H_{14} Br_2$:	Gefunden:
Br = 52,28%	52,83%

V.

1-Methyl-4-Brompropiophenon.

$CH_3 C_6 H_4 CO CH Br CH_3$.

Zur Herstellung dieses Ketons liess ich nach der bereits mehrmals erwähnten Methode 30 g α Brompropionylbromid, 13 g Toluol, 30 g Schwefelkohlenstoff und 30 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid auf einander einwirken. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs blieb eine feste braunschwarze Masse zurück. Dieselbe wurde mit Wasser und Äther im Scheidetrichter tüchtig durchgeschüttelt. Das Produkt löste sich in dem Äther mit gelblicher Farbe auf. Ich

liess den Äther allmählich verdunsten und bald schieden sich gelblich weisse Blättchen ab. Nach einmaliger Krystallisation aus Äther erhielt ich rein weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 73°. Die Ausbeute betrug 21 g.

Das

α-Chlor-β-brompropenyl-Toluol

$CH_3\ C_6\ H_4\ CCl : CBr\ CH_3$

erhielt ich, wie unten angegebene Analyse zeigt, nicht rein. Aus 1-Methyl-4-Brompropiophenon mittelst Phosphorpentachlorid bekam ich in der bereits des öfteren Erwähnung getanen Weise eine Verbindung, welche im Vakuum bei 130—137° und 13 mm Druck als gelbliches Öl destillierte. Das zur Analyse verwendete Produkt wurde zwischen 131—134° und 13 mm Druck aufgefangen.

Chlor- und Brombestimmung.

0,4089 g Substanz ergaben 0,5082 g Ag Cl + Ag Br = 0,1771 g Cl + Br.

Berechnet für $C_{10}\ H_{10}\ Cl\ Br$:	Gefunden:
Cl + Br = 47,04 %	43,31 %.

1-Methyl-4-Propenylbenzol.

$CH_3\,C_6\,H_4\,CH:CH\,CH_3$.

Zur Herstellung des p.Propenyl-Toluols verwendete ich vorstehendes Halogenderivat, 10 g desselben wurden in 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst und in diese Lösung 10 g in Bandform gepresstes Natrium gegeben. Der Äther fing an zu sieden und färbte sich allmählich rot. Nach etwa einer halben Stunde hörte das Sieden des Äthers auf. Es wurde nun die noch nicht beendete Reaktion durch Kochen auf dem Wasserbade unterstützt. Dann wurde vom Natrium abfiltriert, das Reaktionsprodukt im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Chlorkalcium getrocknet, der Äther verdunstet und der hinterbliebene Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 83—85° und 10 mm Druck ging ein wasserhelles, höchst aromatisch nach Anis und Fenchel riechendes Öl über. Ohne verminderten Druck ging die Verbindung bei 195—197° über. Spez. Gewich 0,9057 bei 13°.

Pyknometer + Substanz = 4,9765,
„ + Wasser = 5,1208,
„ Tara = 3,5906.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1285 g Substanz ergaben 0,4254 g CO_2 und 0,0968 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}$:	Gefunden:
C = 90,91 %	90,30 %
H = 9,09 „	8,4 „

Der Brechungsindex beträgt 1,5477.

Molekulargewichtsbestimmung:

Das Molekulargewicht der Verbindung, nach der Beckmann'schen Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes bestimmt, ergab:

0,0929 g Substanz, in 19,2 g Benzol gelöst, ergaben eine Temperaturerniedrigung von 0,1890° = 126 Molekulargewicht.

Berechnet für $C_{10}H_{12}$:	Gefunden:
132	126.

1-Methyl-4 α.β dibrompropyl-Benzol.

$CH_3 . C_6H_4 . CH\,Br . CH\,Br . CH_3$

1 g des Kohlenwasserstoffs wurde in wasserfreiem Äther gelöst und tropfenweise Brom hinzugefügt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 140° bis 143° und 10 mm Druck ging das Dibromid als farblose, ölige Flüssigkeit über.

Das spezifische Gewicht betrug 1,609 bei 18°.

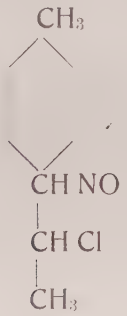
Pyknometer + Substanz = 4,9578
„ + Wasser = 4,6320
„ Tara = 4,0974

Brombestimmung.

0,2535 g Substanz ergaben 0,3278 g Ag Br = 0,1395 g Br.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{10} H_{12} Br_2$:	
Br = 54,79 %	55,03 %

Nitrosochlorid des 1-Methyl-4-Propenylbenzols.



Zur Darstellung genannter Verbindung löste ich 2 g des 1-Methyl-4-Propenylbenzols in einem geringen Überschuss von Äthylnitrit auf und liess hierzu unter starker Eiskühlung Acetylchlorid tropfenweise hinzufliessen. Nach kurzer Zeit schied sich das Nitrosochlorid in weissen Nädelchen ab, die, abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen, den Schmelzpunkt 135° zeigten. Der Körper schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit. Er löst sich schwer in Äther und Ligroin.

Das für diesen Zweck nötige Äthylnitrit kann sehr bequem in folgender Weise bereitet werden: In einen geräumigen Kolben bringt man eine Auflösung von 250 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser

und 100 g Alkohol. Der Kolben steht auf der einen Seite in Verbindung mit einer sehr guten Kühlvorrichtung (langes Rohr und mit Eis gekühlte Vorlage), auf der anderen mit einem höher stehenden Gefäss, welches ein Gemisch von 200 g konzentrierter Schwefelsäure, 1,5 Liter Wasser und 100 g Alkohol enthält. Lässt man nun in geeigneter Weise die verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahl zu dem Natriumnitrit hinzutreten, so liefert die entbundene salpetrige Säure mit dem Alkohol sofort Äthylnitrit, das regelmässig abdestilliert. Bei gut geleiteten Operationen erhält man etwa 100% des angewandten Alkohols an rohem Äthylnitrit, welches für die obigen Zwecke ohne weiteres verwendet werden kann.

VI.

1-Äthyl-4-Brompropiophenon.

$C_2H_5 . C_6H_4 . CO . CH Br . CH_3$

Das 1-Äthyl-4-Brompropiophenon stellte ich her durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Gemenge von Äthylbenzol und α-Brompropionylbromid. Ich arbeitete nach der schon öfter erwähnten Synthese von Friedel-Crafts mit folgenden Mengenverhältnissen:

30 g α-Brompropionbromid,
15 g Äthylbenzol,

ca. 30 g Schwefelkohlenstoff,
30 g Aluminiumchlorid.

Die Reaktion verlief glatt und schnell. Das Keton destillierte bei 155°—163° und 15 mm Druck als gelbliche, ölige Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 28 g.

Das

1-Äthyl-4-α-chlor-β-brompropenyl-Benzol

$C_2H_5C_6H_4CCl:CBrCH_3$

erhielt ich auf folgende Weise annähernd rein. 28 g des Ketons wurden mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt und 10 Stunden am Rückflusskühler bei 110° im Ölbade erhitzt. Das Einwirkungsprodukt wurde in Wasser gegossen und alsdann im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorkalcium wurde der Äther verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 160°—165° und 24 mm Druck destillierte das Styrol als gelbliche Flüssigkeit über. Es hatte das spezifische Gewicht 1,302 bei 20°.

Chlor- und Brombestimmung.

0,2660 g Substanz ergaben 0,3307 g AgCl + AgBr = 0,1122 g Cl + Br.

Berechnet für $C_{11}H_{12}ClBr$:	Gefunden:
Cl + Br = 44,50 %	42,18 %

1-Äthyl-4-propenyl-Benzol.

$C_2H_5C_6H_4CH:CHCH_3$.

10 g 1-Äthyl-4-α-chlor-β-brompropenyl-Benzol (resp. vorgenannter Verbindung) wurden in wasserfreiem Äther gelöst und mit metallischem Natrium nach bekannter Methode behandelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 105—108° und 10 mm destillierte der Kohlenwasserstoff als wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch. Ohne verminderten Druck ging die erhaltene Verbindung bei 216—218° über.

Spezifisches Gewicht 0,9072 bei 18°.

Pyknometer + Substanz = 4,5846,
„ + Wasser = 4,6344,
„ Tara = 4,0976.

Brechungsindex 1,5437.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1032 g Substanz ergaben 0,3418 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}$:	Gefunden:
C = 90,41 %	90,33 %
H = 9,59 „	9,64 „

1-Äthyl-4-α.β dibrompropyl-Benzol.

$C_2H_5 . C_6H_4 . CH\,Br . CH\,Br . CH_3$.

Dasselbe wurde erhalten durch tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge Brom zu der ätherischen Lösung von 1,5 g 1-Äthyl-4-Propenyl-Benzol. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Produkt im Vakuum destilliert. Bei 162—165° und 16 mm Druck ging das Dibromid als schwach gelbliche Flüssigkeit über.

Spez. Gewicht 1,574 bei 18°.

Pyknometer + Substanz = 4,9389,
„ + Wasser = 4,6320,
„ Tara = 4,0974.

Brombestimmung.

0,1740 g Substanz lieferten 0,2130 g Ag Br.

Berechnet für $C_{11}H_{14}Br_2$:	Gefunden:
Br = 52,28 %	52,50 %.

VII.

1-Methyl-4-isopropyl-3-brompropiophenon.

$$\underset{1}{CH_3}\,[(\underset{4}{CH_3})_2\,CH]\,C_6\,H_3\,\underset{3}{CO}\,CH\,Br\,CH_3.$$

Dieses Keton stellte ich ebenfalls in bekannter Weise her. Die Reaktion verlief glatt und regelmässig. Die Mengenverhältnisse, mit denen ich gearbeitet habe, sind folgende:

30 g α Brompropionylbromid,
19 g Cymol,
30 g Schwefelkohlenstoff,
30 g Aluminiumchlorid.

Die Ausbeute betrug 27—28 g, und war die Art der Darstellung dieselbe, wie bei den bisher beschriebenen Ketonen. Nach dem Zersetzen der Doppelverbindung wurde das dickflüssige, schwarzbraune Reaktionsprodukt im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, über Chlorkalcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 166—172° und 20 mm Druck ging das Keton zuerst als schwach rötliche, dann als vollkommen wasserhelle Flüssigkeit über.

Phosphorpentachlorid wirkte auf das aus Cymol und α-Brompropionylbromid gebildete Keton ebenfalls unter Erzeugung einer halogenisierten Verbindung ein. Nach Beendigung der Reaktion blieb eine schmutzig-graugelbe Flüssigkeit zurück. Dieselbe wurde in Wasser gegossen, im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt und über Chlorkalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb eine gelbliche Flüssigkeit zurück, welche im Vakuum unter 12 mm Druck und 125—143° als wasserhelles Produkt destillierte.

Spez. Gewicht 1,101 bei 20°.

Pyknometer + Substanz = 4,6882,
„ + Wasser = 4,6344,
„ Tara = 4,0976.

Chlor- und Brombestimmung.

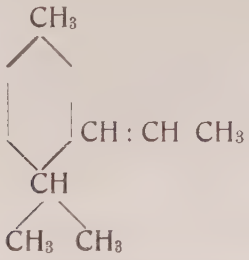
0,3308 g Substanz ergaben 0,2996 g Ag Cl + Ag Br = 0,1044 g Cl + Br.

Berechnet für $C_{13} H_{16} Cl Br$:	Gefunden:
Cl + Br = 40,17 %	31,56 %.

Schon das niedrige spec. Gewicht liess vermuten, dass hier kein annähernd reines Chlorbromprodukt vorlag. Trotzdem lieferte diese Substanz das

1-Methyl-4-isopropyl-3-propenylbenzol

$(\overset{1.}{C}H_3)\,[CH_3)_2\overset{4.}{C}H]\,C_6 H_3\,CH : CH\,CH_3$.



In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurde eine Auflösung von 10 g der vorgenannten Verbindung in Äther mit metallischem Natrium auf einem schwach siedenden Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbte sich zitronengelb und auf dem Boden des Kolbens schied sich ein gelbes Pulver ab. Nach dem Abfiltrieren des Natriums wurde das Produkt mit Wasser ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Chlorkalcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Bei 128°—131° und 32 mm Druck ging der Kohlenwasserstoff als wasserhelle Flüssigkeit über. Ohne

verminderten Druck siedet derselbe bei 226°—228° und hat das spez. Gewicht 0,8899 bei 19°.

Pyknometer + Substanz = 4,5753
„ + Wasser = 4,6344
„ Tara = 4,0976

Der Brechungsindex beträgt 1,5225.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1208 g Substanz gaben 0,3940 g CO_2 und 0,1104 g H_2O.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{13}H_{18}$:	
C = 89,65%	89,00%
H = 10,35%	10,20%

1-Methyl-4-isopropyl-3-dibrompropylbenzol.

$(\overset{1.}{C}H_3)[CH_3)_2\overset{4.}{C}H]C_6H_3CH\,Br\,CH\,Br\,CH_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich 1 g des Kohlenwasserstoffs in wasserfreiem Äther auf und tröpfelte hierzu allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Brom. Bei 167°—170° und 19 mm Druck erhielt ich das Dibromid als gelbliche Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,432 bei 18°.

Pyknometer + Substanz = 4,8631
„ + Wasser = 4,6320
„ Tara = 4,0974

Brombestimmung.

0,3108 g Substanz lieferten 0,3459 g AgBr = 0,1472 g Br.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{13}H_{18}Br_2$:	
Br = 47,61%	47,38%

VIII.

1-Isopropyl-4-Brompropiophenon.

$(CH_3)_2\,CH\,C_6\,H_4\,CO\,CH\,Br\,CH_3$.

Zur Herstellung dieses Ketons wandte ich folgende Mengenverhältnisse an:

30 g α-Brompropionylbromid,
17 g Cumol,
ca. 30 g Schwefelkohlenstoff,
30 g Aluminiumchlorid.

Nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs blieb eine dickflüssige, tief braunschwarze Masse zurück. Dieselbe, mit Wasser zersetzt und im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, löste sich in letzterem mit dunkelbrauner Farbe. Die ätherische Lösung wurde über Chlorkalcium getrocknet, der Äther verdunstet und das übrigbleibende Produkt im Vakuum destilliert. Bei 165°—175° und 19 mm Druck ging das Keton anfangs als rötliche, dann als gelbliche Flüssigkeit über. Die Ausbeute betrug 25 g.

Auch dieses Keton lieferte mit Phosphorpentachlorid behandelt kein reines Chlorbromprodukt. Bei 150°—160° und 15 mm Druck ging eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, welche zu wenig Halogen enthielt.

Chlor- und Brombestimmung.

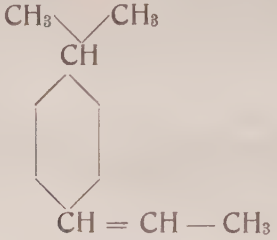
0,3088 g Substanz lieferten 0,3211 g Ag Cl + Ag Br = 0,1119 g Cl + Br.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}ClBr$:	
$Cl + Br = 42{,}23\,\%$	$36{,}23\,\%$

Auch hier scheint viel Brom durch Chlor verdrängt zu sein, denn diese Substanz liefert folgenden Kohlenwasserstoff in guter Ausbeute.

1-Isopropyl-4-Propenylbenzol.

$(CH_3)_2 . CH . C_6H_4 . CH : CH . CH_3$



10 g vorstehender Substanz wurden in 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst, mit 10 g metallischem Natrium versetzt und auf einem schwach siedenden Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbte sich hierbei schwarzbraun Nach Beendigung der Reaktion wurde das Natrium sorgfältig entfernt, das Produkt in den Scheidetrichter gebracht und mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde alsdann über Chlorkalcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 141°—145° und 28 mm Druck, bei 121°—125° und 19 mm Druck erhielt ich eine blassgelb gefärbte Flüssigkeit. Ohne verminderten Druck destillierte die Verbindung bei 225°—235°.

Spezifisches Gewicht 0,9308 bei 22°.

Pyknometer + Substanz = 4,5972
„ + Wasser = 4,6344
„ Tara = 4,0976

Diese Verbindung zeigt, wahrscheinlich der beigemengten Polymerisationsprodukte wegen, keinen einheitlichen Siedepunkt. Brechungsindex 1,5430.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,0920 g Substanz ergaben 0,3025 g CO_2 und 0,0868 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}$:	Gefunden:
C = 90,00 %	89,67 %
H = 10,00 „	10,48 „

1-Isopropyl-4-α-β-dibrompropylbenzol.

$(CH_3)_2 CH C_6 H_4 CH Br CH Br CH_3$

1 g des beschriebenen Kohlenwasserstoffs wurde in wasserfreiem Äther gelöst und tropfenweise Brom zugesetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert.

Bei 20 mm Druck und 169°—172° ging das Dibromid als gelblich-grüne Flüssigkeit über vom spezifischen Gewicht 1,512 bei 18°.

Pyknometer + Substanz = 4,9059
„ + Wasser = 4,6320
„ Tara = 4,0974

Brombestimmung.

0,2720 g Substanz ergaben 0,3110 g Ag Br = 0,1323 g Br.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12} H_{16} Br_2$:	
$Br = 50{,}00\ \%$	$49{,}38\ \%$.

IX.

1, 3, 5-Trimethyl-Brompropiophenon.

$(CH_3)_3 C_6 H_2 CO CH Br CH_3$

Ich arbeitete mit folgenden Mengenverhältnissen:

30 g α-Brompropionylbromid,
17 g Mesitylen,
ca. 30 g Schwefelkohlenstoff,
30 g Aluminiumchlorid.

Die Ausbeute betrug 27 g. Das Keton destillierte im Vakuum bei 159°—165° und 17 mm Druck anfangs als tiefrote, dann als vollkommen wasserhelle Flüssigkeit.

Phosphorpentachlorid wirkte auf dieses Keton ebenfalls unter Bildung eines Halogenderivates ein. Ich erhielt eine Verbindung, welche bei 153—160° und 14 mm Druck als schwach gelbliche Flüssigkeit destillierte.

Chlor- und Brombestimmung.

0,3411 g Substanz ergaben 0,3160 g Ag Cl + Ag Br = 0,1101 g Cl + Br.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12} H_{14} Cl Br$:	
$Cl + Br = 42{,}23\ \%$	$32{,}28\ \%$.

Es ist mir nicht gelungen aus vorgenannter Verbindung nach dem allgemeinen Verfahren einen einheitlichen Kohlenwasserstoff zu erhalten. Ich bekam Produkte, welche bei 17 mm Druck und 130—137° destillierten. Ohne verminderten Druck ging die Flüssigkeit bei 235—240° über. Trotz mehrfacher Behandlung vermittels metallischen Natriums und wiederholter Destillation im Vakuum blieb die Substanz halogenhaltig, auch war dieselbe immer getrübt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Propenylbenzol.

Mit salpetriger Säure treten die Verbindungen, welche die Gruppe —CH=CH—CH_3 enthalten, leicht in Reaktion; es entstehen krystallinische Produkte, welche wahrscheinlich als Dioxim-Hyperoxyde aufzufassen sind.

$$-CH=CH.CH_3 + N_2O_3 = H_2O + -\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{N}{\|}}{C}}-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{N}{\|}}{C}}-CH_3$$

2 g Propenylbenzol wurden in 40 ccm wasserfreiem Äther gelöst und unter starker Eiskühlung in diese Lösung salpetrige Säure eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die ätherische Lösung blaugrün und es schied sich ein krystallinisches weisses Produkt ab. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Äther und Trocknen im Exsikkator schmolz die

erhaltene Verbindung bei 138°. Leider zeigten die hiermit vorgenommenen Analysen einen Körper, dessen Zusammensetzung durchaus abweicht von der eines event. entstandenen Dioxym-Hyperoxyds.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1206 g Substanz lieferten 0,2758 g CO_2 und 0,0995 g H_2O.

Stickstoffbestimmungen.

I. 0,1409 g Substanz lieferten 17,0 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C und 762 mm Druck.

II. 0,1072 g Substanz lieferten 13,4 ccm feuchten Stickstoff bei 20° C und 764 mm Druck.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_9 H_8 N_2 O_2$:	I.	II.
C = 61,36 %	62,36	%
H = 4,55 „	8,52	„
N = 15,91 „	13,91 %	14,37 „

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. F. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und insbesondere Herrn Privatdozenten Dr. F. Kunckell, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.